

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-170860  
(43)Date of publication of application : 02.07.1990

---

(51)Int.CI. C08L101/00  
C08K 9/02  
C08K 9/02  
C09D 5/24  
G03G 5/02  
H01B 1/20  
H05K 9/00

---

(21)Application number : 63-327379 (71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD  
AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 23.12.1988 (72)Inventor : NISHIUCHI KIHACHIRO  
KAMIMURA KAZUTO  
HARUYAMA YUKIYA  
SUZUE MASAYOSHI  
MORIMOTO TAKURO  
SAGAWA KOICHIRO  
KITAMURA NOBUYOSHI

---

## (54) WHITE ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT WHITENESS AND LIGHT RESISTANCE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a white electrically conductive resin composition having excellent whiteness and light resistance by adding an electrically conductive filler whose surface is coated with an electrically conductive coating film of tin oxide, antimony oxide and cobalt oxide base into a binder resin.

CONSTITUTION: (A) A binder resin (e.g. polyethylene or vinyl chloride) is blended with (B) 10-90wt.%, preferably 30-70wt.% electrically conductive filler obtained by reacting white or light-colored fibrous, lamellar or scaly inorganic substance (e.g. mica, asbestos or wollastonite) as a base with tin chloride, an antimony-based compound and a cobalt-based compound in an alkali aqueous solution to form a coating film of compound oxide comprising 90-85wt.% tin, 10-15wt.% antimony and 0.05-1wt.% cobalt on the surface of the base to give a white electrically conductive resin composition having excellent whiteness and light resistance.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-170860

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 101/00  
C 08 K 9/02

識別記号

庁内整理番号

LSY 7445-4J  
KCN A 6770-4J  
KDX B 6770-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 白度および耐光性の改良された白色導電性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-327379

⑰ 出 願 昭63(1988)12月23日

⑱ 発明者 西内 紀八郎 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社  
徳島研究所内

⑲ 発明者 上村 和人 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社  
徳島研究所内

⑳ 発明者 晴山 幸哉 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社  
徳島研究所内

㉑ 出願人 大塚化学株式会社 大阪府大阪市東区豊後町10番地

㉒ 出願人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号

㉓ 代理人 弁理士 田中 政浩 外1名

最終頁に続く

明細書の添付(内容に変更なし)  
明細書

1 発明の名称

白度および耐光性の改良された白色導電性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1) 白色または淡彩色の基盤の表面が錫、アンチモン、コバルトの酸化物で覆われ、かつ該複合酸化物系被膜中の錫の比率が90~85重量%、微量成分が酸化アンチモンおよび酸化コバルトである白色導電物質を10~90重量%の範囲でペインダー樹脂中に含有させてなる白色導電性樹脂組成物。

2) 複合酸化物系被膜中のアンチモンの比率が10~15重量%、コバルトの比率が0.05~1重量%である請求項1)記載の白色導電性樹脂組成物。

3) 白色もしくは淡彩色の基材が鱗片状あるいは板状あるいは繊維物質である請求項1)記載の白色導電性樹脂組成物。

4) ペインダー樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、シリコン樹脂、ゴム、ポリウレタン、ポリカーボネート、

エキボシ樹脂、P.P.O、ナイロン、ポリアセタール樹脂、A.B.S、フェノール樹脂、アクリル酸エステルより選ばれる少なくとも一種である請求項1)記載の白色導電性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用部分〕

本発明は、白度および耐光性の改良された白色導電性樹脂組成物に関し、かかる導電性樹脂組成物は、自由に彩色できかつ安定した抵抗値を保つことから、帯電防止用塗料や静電防止の床材、電磁波シールド材、あるいは静電記録用の材料など白度や彩色性と導電性の要求される諸用途において用いられる。

〔従来の技術とその問題点〕

帯電防止用塗料や静電防止の床材、電磁波シールド材、あるいは静電記録用の材料など、樹脂に導電性を付与してなる材料はすでに種々実用化されている。これらの樹脂に導電性を付与する代表的方法としては、界面活性剤やイオン性高分子を練り込んだり表面塗布する方法と導電性フィラーを練り込む方

法の2つが知られている。ところが、界面活性剤などを練り込む方法は、着色することなく樹脂に導電性を付与できるといった利点がある反面、その導電性は表面抵抗で $10^8 \Omega / \square$ 程度が限界であり、かつ湿度変化や摩擦などにより抵抗値の変動が起こるといった欠点があるため、高い導電性や長期間安定した導電性が求められるような用途には用いることができない。一方、導電性のフィラー、例えば金属粉やカーボンブラックなどを充填して樹脂に導電性を付与する場合では、充填量の調整により $10^8 \sim 10^{10} \Omega / \square$ までかなり広い範囲で任意に導電性を調整することができる反面、樹脂が黒ずんだりあるいは金属色に着色してしまうため白色の材料を得ることはできず、所望する色調に調整することができないといった問題点がある。

そこで、これらの問題を解決する方法として、種々の発明が考案されている。例えば、特開昭5.9-6235記載の酸化錫で覆われた繊維状チタン酸カリウムや特開昭6.1-136532記載の酸化錫と酸化アンチモンで被覆されたチタン酸カリウム繊維

酸化錫、酸化アンチモン、酸化コバルト系の導電性被膜で覆われた導電性フィラーを用いることにより上記欠点が大幅に改善された樹脂組成物が得られることをみいだし本発明を完成した。

以下本発明の構成について具体的に説明する。本発明の白色導電性樹脂組成物における導電性フィラーは、白色または淡彩色の繊維状あるいは鱗片状の無機物を芯材とし、表面が酸化錫、酸化アンチモンおよび酸化コバルトよりなる複合酸化物被膜で覆われたものが用いられる。ここで、フィラーの導電性および白度、耐光性などの特性は表面被覆された複合酸化物の組成により主として規定されるため、以下の組成のものが用いられる。すなわち、本発明の白色導電性樹脂組成物を得るには、導電性フィラー表面の複合酸化物被膜の組成は、錫90~85重量%、アンチモン10~15重量%、コバルト0.05~1重量%であることが必須である。当該複合酸化物被膜の構成において、酸化錫の比率が90重量%を超える場合には、白度はより高くなるものの、導電性を発現し得なくなる。また、逆に酸化錫の比率が85重量%以

を用いることにより、白度の高い安定した導電性樹脂が得られるという発明が知られている。しかしながら、本発明者らが検討したところによると、これらのフィラーを含有してなる樹脂の場合、導電性や抵抗安定性に優れ、かつ繊維状フィラーが樹脂の補強効果をもたらすため、強度的にも優れたものが得られるものの、その白度は未だ充分ではなく、さらに光を受けると酸化錫の被覆層が還元され経時に黒ずんでくるといった問題点が生じることが判明した。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、白度および耐光性の改良された導電性フィラーを用い、安定した導電性を保ちかつ自由に彩色できる、白度および耐光性に優れた導電性樹脂組成物を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、白度および耐光性の改良された導電性樹脂組成物を提供すべく試験検討した結果、従来より用いられてきた酸化錫、酸化アンチモン系の導電性被膜で覆われている導電性フィラーに代わり、

下であると、複合酸化物被膜が灰色から黒色化し、本発明の目的を得ることはできない。本発明で用いられる導電性フィラーにおいては、従来から耐光性が悪く、△Eの大きな導電材料である酸化錫/酸化アンチモン系複合酸化物の被膜に新たに微量の酸化コバルトを添加することにより、白度および耐光性の向上を可能とした。酸化コバルトの添加はきわめて微量でその効果を発揮し、複合酸化物被膜中の錫/アンチモンの全重量に対して約0.05~1重量%の添加で充分である。

上述した複合酸化物でコーティングされる白色または淡彩色の基材の形状としては、繊維状フィラーの場合、針状比は10~10000でかつ長軸の長さが $0.1 \mu m \sim 5 mm$ のもの、また、鱗片状フィラーの場合はフレーク径 $10 \mu m \sim 5 mm$ でかつ厚みが $0.05 \mu m \sim 10 \mu m$ のものが好ましい。

これらの基材の具体例としては、次の通りである。鱗片状または板状基材は別名フレーク状基材ともいわれ、マイカが一般的である。天然マイカを例により説明すると、マイカはへき開性を有するケイ酸ア

ルミニウム系の鉱物で、含有成分の違いによって多くの種類があるが、このうちマスコバイト(白雲母)が好ましい。また、セリサイト、タルクなども挙げることができる。人工のものとしては、マイカの表面に酸化チタンをコーティングしたもの、ガラスフレーク、アルミナフレークなどを挙げることもできる。

針状基材としては、天然物と人工物があり、天然物としてはアスペストとウォラストナイトが代表的なものである。アスペストは、針状基材としては歴史も古く、補強性能なども優れているが、石綿肺やガンの原因物質として諸外国では使用禁止処置が採られている。ウォラストナイトは、無水ケイ酸カルシウムで多用されている。人工物としては、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、ゾノライト、MOS繊維、(MgSO<sub>4</sub>·5MgO·8H<sub>2</sub>O)、PMF(Processed Mineral Fiber)ガラス繊維、アルミナ繊維、セラミック繊維、ロックウール繊維などが挙げができる。

上述した基材以外にも、繊維状または膜片状の白

樹脂の中から目的とする用途および特性に応じて適宜選択されたものが用いられる。例えば、白色の帯電防止用床材や壁紙などに用いられるバインダー樹脂としては、塩ビが適し、また、電磁波シールドや静電障害を防止する目的で用いられるエレクトロニクス製品のパッケージ用材としてはバインダー樹脂にABSやPPGなどを用いたものが好適である。さらに、白色の帯電防止用塗料や静電記録用の半導体フィルムなどを得るには、エキボシ樹脂やポリウレタン、酢酸ビニル樹脂などを用いればよい。

上述した樹脂に対する導電性フィラーの充填量は目的とする用途や導電性の程度に応じて異なるが、通常10~90重量%、好ましくは30~70重量%程度である。かかる範囲より充填量が少ないと目的とする導電性を得ることができず、また、逆に多い場合は白度や樹脂の加工特性が低下するなどの問題が生じる。

本発明の白色導電性樹脂を作るに際し、導電性フィラーとバインダー樹脂だけでは目的とする白度が得られない場合、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫な

色であれば、本発明の基材として使用可能であるが、200~800℃の温度範囲で分解、溶融または変質する基材は好ましいものではない。

本発明で用いられる白色導電性フィラーは、上述した基材に塩化錫とアンチモン系化合物およびコバルト系化合物をアルカリ性水溶液中で反応させ、当該基材の表面に錫/アンチモン/コバルトの複合酸化物被膜を形成せしめ、しかるのち酸性溶液中で熟成し、脱水乾燥後200℃~800℃の高温に加熱して複合酸化物の被膜を完成する。この際、複合酸化物被膜中の錫の比率が上述した範囲より高いと白度は向上するものの導電性が発現し得なくなる。また、逆にアンチモンの比率が高くなるとフィラーの色調が灰色から黒色へと変化し、白度が低下する。

上述した方法により得られるフィラーを充填するバインダー樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、シリコン樹脂、ゴム、ポリウレタン、ポリカーボネート、エキボシ樹脂、PPG、ナイロン、ポリアセタール樹脂、ABS、フェノール樹脂など、任意の

どの白色無機顔料を添加し、白度を向上させることは何等差し支えない。この際、白色顔料自体も耐光性の高いものであることが望ましく、二酸化チタンではアナターゼ型よりも、ルチル型が、また、表面がシリカやアルミナで被覆された耐光性の改良された白色顔料が本発明の用途には好適である。

上述した材料を用いて、本発明の白色導電性樹脂組成物を得るには特殊な方法は必要とせず、通常の塗料、フィルム、あるいはプラスチック成型加工技術が用いられる。例えば、バインダー樹脂として熱可塑性樹脂を用いた場合、導電性フィラーと白色顔料を樹脂とをリボンブレンダーや熱ロールなどで混練した後、カレンダー法またはTダイ法などによりフィルム化したり、あるいは射出成型機により所望する形状に加工し用いることができる。また、樹脂としてポリウレタンなどを用いて白色導電性樹脂組成物を調製する場合では、ジメチルフォルムアミドやメチルエチルケトンなどの有機溶剤と樹脂、導電性フィラー、白色顔料などを3本ロールを用いて混練すれば容易に得ることができる。こうして得た塗

料は、アプリケーターや、グラビアプリンターなどを用いて塗膜を引き、溶剤を乾燥除去することによりフィルム化することができる。

これらの成型加工時において、導電性や白度、耐光性などを損なわぬ範囲内で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、表面処理剤あるいは従来より用いられている各種導電性材料、例えば、導電性酸化亜鉛、炭素繊維、ステンレス繊維、導電性チタン酸カリウム、導電性酸化チタンなど通常樹脂に添加されるものを用いて、それらの機能を発揮させることは何等差し支えない。

#### 【発明の実施例】

本発明による、再生表示可能な静電画像表示用白色複合シートについて、以下に実施例を挙げ具体的に説明する。

#### 実施例1

固形分30重量%のポリウレタン(DIC製、ベンデックス T-5265L)133部と被覆金属組成が錫89.5重量%、アンチモン10.3重量%、コバルト0.2重量%の導電性を付与した繊維状チタン酸カリウム(針状比30~100、長軸10~20μm)18部及び導電性粒状二酸化チタン(三菱金属製、W)2部及び二酸化チタン(堺化学製、R-5N)40部をDMF60部と共に混練し、導電性塗料Aを調製した。

#### 実施例4

ポリエチレン樹脂(住友化学製、スミカセンG701)40部と被覆金属組成が錫89.5重量%、アンチモン10.3重量%、コバルト0.2重量%の導電性を付与した繊維状チタン酸カリウム(針状比30~100、長軸10~20μm)40部及び二酸化チタン(石原産業製、C-R80)20部を120℃で混練し、加熱プレスにより厚さ3mmの半導体シートDを得た。

#### 比較例1

30重量%のポリウレタン(DIC製、ベンデックス T-5265L)133部と導電性チタン酸カリウム繊維(大塚化学製、デントールWK-100、針状比20~100、長軸10~20μm)20部及び二酸化チタン(帝國化工製、JA-1)40部をDMF40部と共に混練し、導電性塗料Eを調製した。

#### 比較例2

固形分30重量%のポリウレタン(住友バイエルウレタン製、NH-8002)133部と導電性二酸化チタン繊維(大塚化学製、WK-200、針状比20~100、長軸10~20μm)30部及び二酸化チタン

(針状比30~100、長軸3~6μm)15部及び二酸化チタン(堺化学製、R-5N)45部をDMF60部と共に混練し、導電性塗料Aを調製した。

#### 実施例2

固形分30重量%のポリウレタン(DIC製、ベンデックス T-5265L)133部と被覆金属組成が錫89.5重量%、アンチモン10.3重量%、コバルト0.2重量%の導電性を付与した繊維状チタン酸カリウム(針状比30~100、長軸10~20μm)18部及び導電性粒状二酸化チタン(三菱金属製、W)2部及び二酸化チタン(堺化学製、R-5N)40部をDMF60部と共に混練し、導電性塗料Bを調製した。

#### 実施例3

固形分30重量%のポリウレタン(日立化成製、PC-14CL)100部と被覆金属組成が錫87.8重量%、アンチモン11.8重量%、コバルト0.4重量%の導電性を付与したマスコバイト(フレーク径20μm、厚み3μm)25部及び二酸化チタン(堺化学製、R-5N)45部をDMF40部と共に混練し、導電性塗料Cを調製した。

(帝國化工製、JA-1)30部をトルエン30部と共に混練し、導電性塗料Fを調製した。

#### 比較例3

ポリエチレン樹脂(エースポリマー製、エースポリエチHD)50部と導電性二酸化チタン繊維(石原産業製、FT-1000、針状比30~100、長軸3~6μm)70部を150℃で混練し、加熱プレスにより厚さ3mmの半導体シートGを得た。

#### 実施例5

実施例1~3及び比較例1~2で得られた導電性塗料を用いて厚さ50μmの半導体フィルムを作成した。これらのフィルムと実施例4および比較例3で作成した半導体シートを(鶴東洋精機製作所製、UNICC-33H)のガラス面上に乗せ、その白度(L値)を測定した。また、光源として蛍光灯(東芝製、メロールック15W)を取り付けた45×45×20cm内面黒塗りボックス中に半導体フィルムおよびシートを光源から3cmの距離に取り付け5時間の光照射を行い、初期の色調と光照射後の色調より色差(△E)を求め、耐光性を評価した。また、表面抵抗

抗計（三菱油化樹脂、ハイレスタ）を用い各半導体フィルムおよびシートの表面抵抗を測定した。これらの試験の結果を表-1に示した。

表-1

	白度	耐光性	表面抵抗
	(L値)	(△E)	(Ω/□)
実施例1	88.4	1.3	5×10 <sup>8</sup>
実施例2	90.2	0.8	5×10 <sup>8</sup>
実施例3	89.3	1.0	7×10 <sup>8</sup>
実施例4	87.6	1.4	8×10 <sup>8</sup>
比較例1	78.8	5.1	5×10 <sup>8</sup>
比較例2	83.3	4.7	2×10 <sup>8</sup>
比較例3	75.1	5.6	2×10 <sup>8</sup>

るいは静電記録用の材料として用いた場合、美麗な製品の提供を可能とする。

特許出願人 大塚化学株式会社  
代理人 田中 政浩 他1名

## 〔発明の効果〕

以上により本発明の白色導電性樹脂組成物は、白度及び耐光性に優れ、自由に彩色でき、しかも安定した半導体領域の導電性を保つことから、帯電防止用塗料や静電防止用フィルム、電磁波シールド材あ

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 09 D 5/24 P Q W 7107-4J  
 G 03 G 5/02 1 0 1 F 7381-2H  
 H 01 B 1/20 A 7364-5C  
 H 05 K 9/00 X 7039-5E

⑥発明者 鈴江 正義 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社  
 徳島研究所内  
 ⑥発明者 森本 琢郎 京都府京都市伏見区桃山養斎5-16  
 ⑥発明者 佐川 幸一郎 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央  
 研究所内  
 ⑥発明者 北村 信義 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央  
 研究所内

特開平2-170860 (6)

手 続 换 正 書 (方式)

平成元年4月26日

特許庁長官 古田文毅

1 事件の表示

特願昭63-327379号

2 発明の名称

白度および耐光性の改良された白色導電性樹脂組成物

3 换正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 大塚化学株式会社

4 代 理 人

居所 〒104東京都中央区八丁堀三丁目21番3-607号

電話 (03) 555-0022

氏名 弁理士 (8510) 田中 政浩



居所 同 所

氏名 弁理士 (9287) 白川 孝治



方 式 替 代

5 换正命令の日付

平成1年9月28日

6 换 正 の 対 象

明細書全文及び委任状

7 换 正 の 内 容

(1) 明細書の修正 (内容に変更なし)

(2) 委任状を別紙の通り添付する。

以上

方 式 替

平林